

JP49133442

Title:

**Cured Rubber composition Compising EPR or EPDM and a Fluorine
Containing Ethylenepolymer**

Abstract:

A cured rubber composition, which is obtained by curing a composition consisting essentially of an amorphous ethylene-propylene rubber and a fluorine-containing ethylene polymer with an organic peroxide as a curing agent. The cured rubber composition is excellent in heat, chemical, oil and solvent resistance, and hence can be used portions where the convertional ethylene-propylene rubber have not been usable.



特 許 願

昭和48年4月23日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称

カリウムソープ
加硫ゴム組成物

2. 発明者

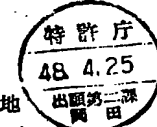
住所 愛媛県新居浜市星越町ノノ-3
氏名 立 上 義 治 (ほか2名)

3. 特許出願人

代表者 住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名称 (209) 住友化学工業株式会社(ほか1名)
代表者 長谷川 周 重

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
住友化学工業株式会社内
氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男
住友化学工業株式会社(住友化学) TEL 262-7007



① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49- 133442

④公開日 昭49.(1974)12.21

②特願昭 48-46505

②出願日 昭48.(1973)4.23

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7016 48
7365 48
6692 48

250)C111.82
250)C122.8
250)A111.3

明 細 書

1. 発明の名称

加硫ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体と、エチレンとヘキサフルオロプロペンまたは場合によりこれらと他のエチレン系不飽和単量体からなる含フッ素エチレン共重合体との組成物を加硫剤として有機過酸化物を用いて加硫してなる加硫ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとの無定形共重合体と含フッ素エチレン共重合体との加硫ゴム組成物に関するものである。

さらに詳しくは、エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体(A)と、エチレンとヘキサフルオロプロペンまたは場合によりこれらと他のエチレン系不飽

和単量体からなる含フッ素エチレン共重合体(B)との組成物を加硫する方法において、有機過酸化物を加硫剤として用いることを特徴とする加硫ゴム組成物に関する。

本発明の目的は、エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとの無定形共重合体(A)の耐熱性、耐油性を改良した新規な加硫ゴム組成物を提供することにある。

さらに他の目的はエチレン共重合体(A)と含フッ素エチレン共重合体(B)との組成物を加硫することにより、耐熱性、耐油性を改良した新規加硫ゴム組成物を提供することにある。

その他の目的は以下の説明から明らかである。

エチレン共重合体(A)の加硫ゴムは耐オゾン性、耐候性、耐熱性などにすぐれた性質を有するが、耐油性におとる欠点を有している。また耐熱性についても長時間使用では120℃、短時間では150℃が限界であり、さらに耐熱性向上が求められている。

この改良のために、これまで種々の方法がおこなわれてきたが、いずれも満足な結果を得ていない。たとえば、耐熱性、耐油性のすぐれたフッ素ゴムとの組成物の過酸化合物による共加硫により改良しようとする、フッ素ゴムは過酸化合物加硫系では良好な加硫ができなため、機械的性質が低下し、使用にたえる加硫ゴム組成物をうるることができなかった。また、アクリルゴム等との組成物ではアミン加硫のため二次加硫という煩雑な工程を必要とするので実用には供し難かった。

本発明者らは従来法のこのような欠点にかんがみ、均一で良好な弾性的特性を有しエチレン共重合体(A)と過酸化合物加硫系で共加硫でき、しかも耐熱性、耐油性のすぐれた重合体との組成物について広範囲な研究をおこなった結果、エチレン共重合体(A)と含フッ素エチレン共重合体(B)との組成物が過酸化合物で共加硫でき、耐熱性、耐油性のすぐれた加硫ゴム組成物になることをみだし、本発明に到達した。

5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデンなどである。

本発明に用いられるエチレンとヘキサフルオロプロペンまたはこれらとエチレン系不飽和単量体との共重合体はいくつかの方法でつくることができ¹⁹⁾。たとえば、エチレンとヘキサフルオロプロペンまたは場合によりこれらとエチレン系不飽和単量体との混合物を遊離基開始剤の存在下で圧力40~4,000 kg/cm²、温度40~300°Cに保った重合条件下で重合させる方法、また、重合の際エタン、プロパン、プロピレンなどのオレフィン類や脂肪族ケトン類、アルデヒド類などの重合活性剤を加えて重合する方法や、比較的低压でおこなうエマルジョン重合法やサスペンション重合法などがある。

ヘキサフルオロプロペン含有率は目的とする加硫ゴム組成物の性質によってことなるべきであるが、ヘキサフルオロプロペンを10~50モル%含むものが好ましい。

すなわち、本発明はエチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体(A)とエチレンとヘキサフルオロプロペン、または場合によりこれらと他のエチレン系不飽和単量体からなる含フッ素エチレン共重合体(B)との組成物を、加硫剤として有機過酸化合物を用いて加硫してなる加硫ゴム組成物である。

エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体は本発明の技術分野でよく知られた触媒、特にチーグラ-ナッタ系の触媒を使用し、よく知られた方法によって、エチレン、プロピレンまたはこれらと非共役ジエンを共重合して製造される。

これらの共重合体は、エチレン50ないし、80% (モル)、プロピレン50ないし20% (モル)、またはこれらと非共役ジエン10% (モル)以下の組成比で形成される。エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体の第三単量体である非共役ジエンの代表的なものは、4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、

また、エチレン系不飽和単量体としては次のものがあげられる。オレフィン類、不飽和カルボン酸類、飽和カルボン酸成分に2~6個の炭素原子を含むビニルエステル類、飽和アルコール成分に1~8個の炭素原子を含むアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類、マレイン酸無水物、飽和アルコール成分に1~8個の炭素原子を含むマレイン酸モノエステルおよびマレイン酸ジエステル類、ハロゲン化ビニルおよびビニリデン類、ビニルエーテル類、カルボン酸アミド類、芳香族ビニル化合物類などがある。これらの含有率は目的とする加硫ゴム組成物の性質によって限定されるが、一般には0~50モル%含有させることができる。

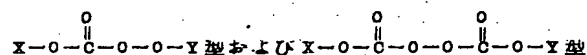
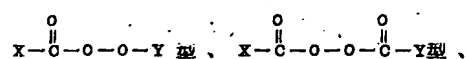
それらのエチレン系不飽和単量体を例示すれば、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、3-メチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-

ーペンテン、3,3-ジメチルーノペンテン、デセノー、5-メチルーノペンテン、オクタデセノー；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、酸性マレイン酸およびフマル酸等のメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-オクチル等のエステル；ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニラウレート、ビニルステアレート、ビニルクロトネート、ビニルリノレート、ビニルビバレート、ビニルトリフルオルアセテート；メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-オクチル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネート；シクロペンチルおよびシクロヘキシル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネート；シクロペンチルおよびシクロヘキシル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネート；シアノメチル、β-シアノエチル、β-シアノプロピル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロト

ネート；オキシメチル、オキシエチル、オキシプロピル、オキシオクチル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネート；アミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル、アミノブチル、アミノヘキシル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、弗化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン、1,1,2-トリクロルエチレン、1,1,2-トリフルオロエチレン、テトラクロルエチレン、テトラフルオロエチレン、1,1-クロルフルオロエチレン、1,2-ジフルオロエチレン、1,2-ジクロルエチレン、1,1-ジクロル-2,2-フルオロエチレン、トリフルオロクロルエチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキル置換アクリルアミドたとえばN-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチ

ルアクリルアミド、N-イソブチルアクリルアミド、N-ターシャリーブチルアクリルアミド、N-アミルアクリルアミド、N-^オクチルアクリルアミド、N-2-エチルヘキシルアクリルアミド等およびそれらに対応するN-アルキル置換メタクリルアミド、N、N-ジアルキル置換アクリルアミド、たとえばN、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジ-n-ブチルアクリルアミド等およびそれらに対応するN、N-ジアルキル置換メタクリルアミド、N-メチルーN-ビニルアセトアミド、ステレン、メチルステレンなどをあげることができる。

本発明にもちいられる有機過酸化物とは、 —O—O— 結合をもつ有機化合物を意味する。このような化合物としては、一般式 X—O—O—Y 型



(式中、Xはアルキル基、アラルキル基および

その誘導基など、Yはアルキル基、アラルキル基およびその誘導基、水素などで、XとYとが同一であっても異なってもよい。)

で示される化合物、ケトンペルオキシドおよびペルオキシケタールなどがある。

それらを具体的に例示すれば、t-ブチルヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、過酸化ジ-*t*-ブチルー2,5-ジメチルー2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルー2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、過酸化*t*-ブチルクミル、過酸化ジクミル、 α , α -ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、過酸化アセチル、過酸化プロピオニル、過酸化イソブチリル、過酸化オクタノイル、過酸化-3,5,5-トリメチルヘキサノイル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化-*p*-クロルベンゾイル、過酸化-2,4-ジクロ

ルベンツイル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過炭酸ジ-2-エチルヘキシル、アセチルシクロヘキサンスルフォニルペルオキシド、過酢酸ト-ブチル、過イソ酪酸ト-ブチル、過ビバリン酸ト-ブチル、過2-エチルヘキサノ酸ト-ブチル、過ネオデカン酸ト-ブチル、過安息香酸ト-ブチル、ト-ブチル過炭酸イソプロピル、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ノ、ノ-ジ-（ト-ブチルペルオキシ）シクロヘキサノ、ノ、ノ-ジ-（ト-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノなどをあけることができる。

本発明の組成物は、エチレン共重合体(A)に対し任意の割合で含フッ素エチレン共重合体(B)を添加することができるが、好ましくはエチレン共重合体(A) 95~5重量部に対し含フッ素エチレン共重合体(B) 5~95重量部、さらに好ましくはエチレン共重合体(A) 10~50重量部に対し含フッ素エチレン共重合体(B)を90~50重

などの受酸剤、カーボンブラック、タルク、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレ-などの無機充填剤や必要により可塑剤や安定剤などを加えることができる。また、改質剤として、多官能性単量体などを添加することができる。

本発明加硫ゴム組成物は耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐溶剤性にすぐれているので従来のエチレン・プロピレンゴムでは期待できなかった個所に使用することができる。

次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。実施例中の値はすべて重量部である。機械的性質の測定はJIS K-6301に準拠して測定した。

実施例1

エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（エスブレン[®] 501A、住友化学社製）と、ヘキサフルオロプロペンを24.6モル割合とし、30℃のメチルエチルケトン溶液とし

量部で添加することができる。

有機過酸化物の量は本発明のエチレン共重合体(A)および(B)の組成物100部に対し0.1~10部の割合（それぞれ重量部である）で添加される。0.1部以下であると加硫度が低くなる傾向にある。また、10部以上では物性的にも飽和値に達し経済的にも有利ではない。

好ましくは1~7部である。

本発明の組成物は一般に用いられるゴム加工装置を用いて得ることができる。すなわち、練りロール機またはパンバリーミキサーを用いて混合することにより容易に得ることができる。

このようにして得られた組成物を加硫する手段は特に限定されるものではなく、たとえば、加熱プレスを用いた圧縮成形法や蒸気を用いた直接蒸気加硫法、間接加硫法により、加硫温度120℃~200℃の範囲で行うことができる。

本組成物の加硫時には、上記加硫剤としての有機過酸化物の他にいろいろな配合剤、たとえば酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム

て求められたときの固有粘度の値が1.42であるエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体を任意の割合に40~50℃の2本ロールで混合した。

この混合物100重量部に対し、PBFブラック40重量部、亜鉛華5重量部、ステアリン酸1重量部、架橋剤としてディクミルパーオキサイド4重量部、架橋促進剤としてトリアリルトリメリチート4重量部、老化防止剤としてメルカプトベンゾイミダゾール2重量部を2本ロール上で混練し、160℃でプレス加硫したものについて物性を測定した。

その結果を表1に示す。

(注-1) エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共

重合体、エスプレン® S0/A、住友化学社製

(注-2) エチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、

ヘキサフルオロプロペン含有量 4.6 モル%

配 合	1	2	3	4	5
(注-1) エチレンプロピレンゴム	100	75	50	25	—
(注-2) 含フッ素エチレン共重合体	—	25	50	75	100
FEブブラック	40	40	40	40	40
亜鉛華	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1
トリメチルトリメリテート	4	4	4	4	4
ディクミルパーオキサイド	4	4	4	4	4
メルカプトベンゾイミダゾール	2	2	2	2	2
加硫ゴム物性					
加硫時間(分) (160°C)	30	25	25	20	15
200%引張応力 (R_p/od)	—	79	109	114	80
引張強さ (R_p/od)	129	160	190	182	206
伸 び (%)	150	140	140	150	210
耐 熱 性 (150°C × 10日)					
引張強さ残率 (%)	95	103	91	95	100
伸び残率 (%)	80	93	93	93	95
耐 熱 性 (170°C × 5日)					
引張強さ残率 (%)	15	17	40	101	110
伸び残率 (%)	0	7	36	87	90
耐 油 性					
(ASTM, 底3油100°C × 70時間)					
体積変化率 (%)	103.9	83.5	58.0	35.5	15.3

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 16 頁
 (2) 委 任 状 1 通
 (3) 代表者選定証 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 大阪府枚方市香里ヶ丘 8-30

氏 名 フジ見 敏

住 所 大阪府高槻市宮野町 9-35

氏 名 木 田 康 博

(2) 特 許 出 願 人

住 所 大阪市北区梅田八番地新阪急ビル

名 称 (285) ダイキン工業株式会社

代 表 者 山 田 裕